

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Patent Gazette

Patent Number:	2-239980
Publication Date:	September 21, 1990
Int. Cl ⁵	B 41 M 5/26
Identification Symbols:	6956-2H B 41 M 5/18 101 C
Number of claims:	1 (4 pages [in original])
(21) Application Number:	1-62579
(22) Application Date:	March 15, 1989
(72) Inventor:	Kazunori Nigorikawa Fuji Film Co. Ltd. 200 Dainakazato, Fujinomiya-shi, Shizuoka
(72) Inventor:	Masato Satomura Fuji Film Co. Ltd. 200 Dainakazato, Fujinomiya-shi, Shizuoka
(72) Inventor:	K. Ikeda Fuji Film Co. Ltd. 200 Dainakazato, Fujinomiya-shi, Shizuoka
(71) Assignee:	Fuji Film Co. Ltd. 210 Nakanuma, Minami Ashigara, Kanagawa

SPECIFICATION

1. **Title of Invention:** Heat-sensitive recording material

2. **Claim**

In heat-sensitive recording materials which comprise a support provided thereon with a recording layer which contains a diazo compound and a coupling composition, a heat-sensitive recording material characterized by the recording layer having an acyl amide derivative.

3. **Detailed Description of the Invention**

Industrial Field of Application

This invention relates to heat-sensitive recording materials, and more specifically to diazo-type heat-sensitive recording materials which can be fixed.

Prior Art

The use of microcapsules is a well known method in diazo-type heat-sensitive recording materials. However, the microcapsulization method for heat-sensitive recording materials does not offer sufficient thermal reactivity at high recording speeds, and under conditions of long-term storage after thermal recording, the optical density of the image portion of the material tends to degrade visibly.

Goal of the Invention

Therefore, the present invention offers a heat-sensitive recording material which can be optically fixed after thermal recording with superior storage properties and rapid thermal reactivity.

Problem Which the Invention Seeks to Resolve

Intensive research conducted by the inventors has achieved this goal of a heat-sensitive recording material which comprises a support provided thereon with a recording layer which contains a diazo compound and a coupling composition by using a heat-sensitive recording material characterized by the recording layer having an acyl amide derivative.

It is preferable for either the diazo compound or the coupling composition to be contained in microcapsules.

Formula (I), below, shows a preferred example of the acyl amide derivative of this invention.

[see original document]

In this formula, R^1 shows an aryl radical which can be substituted with an alkyl radical; R^2 shows an alkyl radical which can be substituted with a cyano, carbonat, carboxyl, carbamoyl, alkoxyl carbonyl or other radical. It is preferable for R^1 to have alkyl radicals having aryl or aryloxy as substitution radicals, or aryl radicals.

Specifically, the following chemical compositions can be cited as examples:

N-cyano methyl benzoic acid amide; α -phenyl-N-cyano methyl acetate amide; α -phenoxy-N-cyano ethyl acetate amide; α -(2-methyl phenoxy)-N-cyano ethyl acetate amide; α -(3-methyl phenoxy)-N-cyano ethyl acetate amide; α -(4-methyl phenoxy)-N-cyano ethyl acetate amide; N-methoxy carbonyl methyl benzoic acid amide; α -phenyl-N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; α -phenoxy -N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; α -(2-methyl phenoxy)-N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; α -(3-methyl phenoxy)-N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; α -(4-methyl phenoxy)-N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; N-methoxy carbonyl methyl acetate amide; N-amino carbonyl methyl benzoic acid amide; α -phenoxy-N-

amino carbonyl methyl acetate amide; α -(2-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetate amide; α -(3-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetate amide; α -(4-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetate amide.

N-benzyl glycine amide; N-P-methoxy benzyl glycine amide; β -naphthoxy acetyl glycine amide; N¹-ethyl benzoyl glycine amide; salicylic acid anilide; N-N¹-etyl carbamoyl salicylic acid amide; salicylic acid benzyl amide; N-butyl-m-toluoyl glycine amide; N-ethyl-carbamoyl methyl-p-chlorobenz amide; o-trioxy acetyl amino acid-N-ethyl amide; benzoyl amino acid butyl amide; phenoxy acetyl amino acid-N-butyl amide; α -phenoxy acetyl amino propionic acid-N-ethyl amide; benzoyl amino acid amide; cinamoyl amino acid ethyl; β -naphthoxy acetyl amino acid methyl; benzoyl amino acid butyl; P-isopropyl benzoyl amino acid potash.

These chemical compositions can also be used in combination with the amide derivatives described for example in Laid-Open Patents 62-132675, 62-144990, and 62-201285. Specific examples of these amide derivatives are: benzoic acid amide; toluamide; benzyl oxy benzoic acid amide; methoxynaphtho amide; α -phenoxy aceto amide; α -(2-methyl phenoxy)-aceto amide; α -(3-methyl phenoxy)-aceto amide; α -(4-methyl phenoxy)-aceto amide; β -naphthoyl propion amide; purine amide, among others.

The diazo compound used in this invention is a diazonium salt shown by the general formula $\text{ArN}_2 + \text{X}^-$ (where Ar is the aromatic part and $\text{N}_2 +$ is the diazonium radical, and X^- is acid anion). Coloration is enabled by reacting the coupling component with the coupling reactant, and the chemical compound can also be decomposed with light.

The coupling component of the invention is comprised of diazo compound in an alkaline atmosphere (diazonium salt), and a coupling pigment. These chemical compositions, along with the diazo compounds mentioned above, are detailed in Laid-Open Patent 63-154393, among others.

While it is preferable to add an alkali in order to promote the pigment in the heat-sensitive recording material of this invention, materials which become alkaline with alkalis that resist solution in water or are insoluble in water, or by the addition of heat, can be used.

Of the main components of this invention, the diazo compound, the coupling component, and the alkali material which is used as needed, 1, 2, or 3 can be used in the form of microcapsules. If 2 of the elements are used as microcapsules, they can acceptably be made into the same or into separate microcapsules. When 3 of the elements are used in the form of microcapsules, although the 3 elements simultaneously in the same microcapsule, but several different combinations are possible. The components which are not in the form of microcapsules can be used in a thermal-sensitive layer.

The heat-sensitive recording material of this invention can be used in facsimile machines or computer printers which require high-speed recording. Moreover, by exposing the material to light after thermal-sensitive printing breaks down the unreacted diazo compound,

thereby fixing the printing. Additionally, the material can be used as thermal copier paper.

The following are real examples of the invention, but the invention is not limited to these examples. Amounts of additives are indicated as "parts," which are "weight parts."

Real Example 1

3.45 parts of the diazo compound (shown below), 18 parts of xylene di-isocyanate and trimethylol [unknown term] propane in a 3:1 ratio are added to and dissolved in a mixing solution of 24 parts phosphoric acid tricredile to 5 parts acetic acid ethyl. This diazo compound is mixed in an aqueous solution consisting of 58 parts water to 5.2 parts polyvinyl alcohol and emulsified at 20°C to obtain an emulsified liquid with an average particle size of 2.5 μ . 100 parts water is added to the emulsified liquid thus obtained, stirred while heated to 60°C, to obtain a diazo compound containing microcapsules 2 hours later.

(diazo compound)

[see original]

Next, 10 parts 2-hydroxy-3-naphthoic acid anilide and 10 parts triphenol guanisine are added to 100 parts of a 5% aqueous polyvinyl alcohol solution, and is dispersed for approximately 24 hours to obtain couplings with an average particle size of 3 μ and dispersed triphenol guanisine.

20 parts of α -(2-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetoamide are added to a 4% aqueous solution of polyvinyl alcohol, to which 100 parts water are added and dispersed for 2 hours in a paint shaker to obtain a dispersed liquid with an average particle size of 3 μ m.

A coating liquid is made by adding 50 parts of the capsule liquid made from the diazo compound to the coupling component, and adding 24 parts of the triphenol guanisine dispersed liquid, and 28 parts of α -(2-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methylaceto amide. This coating liquid is applied evenly to high-quality paper at the rate of 50g/m² with a coating bar and allowed to dry for 30 minutes at 25°C, thus obtaining a heat-sensitive material.

Real Examples 2 and 3

Heat-sensitive materials are obtained by using α -(3-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetoamide {which is a mixture of 18 parts α -(3-methyl phenoxy)-acetoamide and 2 parts α -(3-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetoamide} in place of α -(2-methyl phenoxy)-N-amino carbonyl methyl acetoamide, and is otherwise prepared as [in real Example 1].

Test Method

The recording was done using the thermal materials thus obtained using a G-III mode thermal printer (HIFAX 700 by Hitachi), and were then fixed by full exposure to light using a

Copy Superdry 100 (by Ricoh). The thermally recorded images were then evaluated for blue density using a Macbeth reflection densometer. The images were also evaluated for yellow density of the background paper.

Upon performing thermal recording again with the same material, it was found that the thermally-recorded images remained fixed with no further image recording.

To investigate the optical density degradation characteristics of the thermal material under conditions of long-term storage, a forced degradation test was performed in which the heat-sensitive recording material's thermally-recorded images were stored for 16 hours in the dark at a temperature of 60°C. The recorded image's reduced density was evaluated.

This test showed that for real examples 1-3, image density degraded by >1.2 , while background yellow density was <0.10 , and the forced degradation tests showed a decline of image density of $<5\%$, indicating that superior properties were obtained.

These results represent a marked improvement in image density, good fresh storage characteristics, and good image storage properties.

Patent applicant: Fuji Film Co. Ltd.

⑫ 公開特許公報(A)

平2-239980

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月21日

B 41 M 5/26

6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 平1-62579

⑰ 出 願 平1(1989)3月15日

⑱ 発 明 者 濁 川 和 則 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑱ 発 明 者 里 村 正 人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑱ 発 明 者 池 田 憲 亮 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内
⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称 感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

支持体上にジアゾ化合物及びカップリング成分を含有する記録層を有する感熱記録材料において、該記録層がアシルアミド誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感熱記録材料に関するものであり、特に定着可能なジアゾ系感熱記録材料に関するものである。

(従来技術)

ジアゾ系感熱記録材料に、マイクロカプセルを用いる手法は公知であるが、このマイクロカプセル化の方法による感熱記録材料においても、高速記録時の熱応答性が十分とはいえず、また、熱記録後の長期保存により、画像記録部分の光学濃度が見かけ上低下する場合があります、更に改善が望まれていた。

(発明の目的)

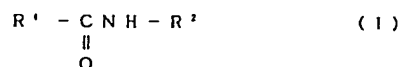
従って本発明の目的は、生保存性が優れ、熱応答性が早く、熱記録後光定着が可能な感熱記録材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は鋭意研究の結果、支持体上にジアゾ化合物及びカップリング成分を含有する記録層を有する感熱記録材料において、該記録層がアシルアミド誘導体を含有することを特徴とする感熱記録材料を用いることにより上記目的を達成した。

なお、該ジアゾ化合物もしくはカップリング成分のいずれか一方はマイクロカプセル中に含有されていることが好ましい。

本発明における前記アシルアミド誘導体の好ましいものの例としては下記一般式(1)で表わされる化合物が挙げられる。



上式中、 R^1 は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基を表わし、 R^2 はシアノ基、

カルボナト基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基などの置換基を有していてもよいアルキル基を要す。さらにはR'は置換基としてアリール基もしくはアリールオキシ基を有するアルキル基、またはアリール基が好ましい。

具体的な化合物を例示すれば以下の如くである。

N-シアノメチル安息香酸アミド、 α -フェニル-N-シアノメチルアセトアミド、 α -フェノキシ-N-シアノエチルアセトアミド、 α -(2-メチルフェノキシ)-N-シアノエチルアセトアミド、 α -(3-メチルフェノキシ)-N-シアノエチルアセトアミド、 α -(4-メチルフェノキシ)-N-シアノメチルアセトアミド、N-メトキシカルボニルメチル安息香酸アミド、 α -フェニル-N-メトキシカルボニルメチルアセトアミド、 α -フェノキシ-N-メトキシカルボニルメチルアセトアミド、 α -(2-メチルフェノキシ)-N-メトキシカルボニルメチルアセトアミド、 α -(3-メチルフェノキシ)-N-メト

キシカルボニルメチルアセトアミド、 α -(4-メチルフェノキシ)-N-メトキシカルボニルメチルアセトアミド、N-アミノカルボニルメチル安息香酸アミド、 α -フェニル-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド、 α -フェノキシ-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド、 α -(2-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド、 α -(3-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド、 α -(4-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド。

N-ベンジルグリシンアミド、N-P-メトキシベンジルグリシンアミド、 β -ナフトキシアセチルグリシンアミド、N'-エチル-ベンゾイルグリシンアミド、サリチル酸アニリド、N-N'-エチルカルバモイルサリチル酸アミド、サリチル酸ベンジルアミド、N-ブチル-m-トルオイルグリシンアミド、N-エチル-カルバモイルメチル-p-クロロベンツアミド、o-トリルオキシアセチルアミノ酢酸-N-エチルアミド、ベン

- 3 -

- 4 -

ゾイルアミノ酢酸ブチルアミド、フェノキシアセチルアミノ酢酸-N-ブチルアミド、 α -フェノキシアセチルアミノプロピオン酸-N-エチルアミド、ベンゾイルアミノ酢酸アミド、シンナモイルアミノ酢酸エチル、 β -ナフトキシアセチルアミノ酢酸メチル、ベンゾイルアミノ酢酸ブチル、P-イソプロピルベンゾイルアミノ酢酸カリ。

また上記化合物は、例えば特開昭62-132675、特開昭62-144990号、特開昭62-201285号等に記載されているアミド誘導体と併用して用いることが可能である。上記アミド誘導体の具体例としては、安息香酸アミド、トルアミド、ベンジルオキシ安息香酸アミド、メトキシナフトアミド、 α -フェニルアセトアミド、 α -フェノキシアセトアミド、 α -(2-メチルフェノキシ)-アセトアミド、 α -(3-メチルフェノキシ)-アセトアミド、 α -(4-メチルフェノキシ)-アセトアミド、 β -ナフトイルプロピオンアミド、ピュリンアミドなどが挙げられる。

本発明に用いられるジアゾ化合物は、一般式 $ArN_2^+X^-$ (式中、Arは芳香族部分を表わし、 N_2^+ はジアゾニウム基を表わし、 X^- は酸アニオンを表わす。) で示されるジアゾニウム塩であり、カップリング成分とカップリング反応を起して発色することができるし、また光によって分解することができる化合物である。

本発明に用いられるカップリング成分としては塩基性雰囲気でジアゾ化合物(ジアゾニウム塩)とカップリングして色素を形成するものであり、前記のジアゾ化合物と併せ、これらの化合物については、例えば特開昭63-154393号などに詳しい。

本発明の感熱記録材料には発色を促進するために塩基性物質を添加することが好ましいが、塩基性物質としては、水難溶性ないしは、水不溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。

本発明に用いられる主成分であるジアゾ化合物、カップリング成分及び必要により用いる塩基性物

- 5 -

- 6 -

質は、その内のいずれか1種をマイクロカプセルの芯物質として用いるか、あるいは2種を用いるか、あるいは3種を用いることが出来る。2種をマイクロカプセルの芯物質に含有させる場合は、同一のマイクロカプセルでも、別々のマイクロカプセルでも良い。又、3種をマイクロカプセルの芯物質に含有させる場合は、同一のマイクロカプセルに3種を同時に含有させることは出来ないが、色々な組み合わせがある。マイクロカプセルの芯物質に含有されない他の成分は、マイクロカプセルの外の感熱層に用いられる。

本発明の感熱記録材料は、高速記録の要求されるファクシミリや電子計算機のプリンター用紙として用いることができ、しかも加熱印字後、露光して未反応のジアゾ化合物を分解させることにより定着することができる。この他に熱現像型複写紙としても用いることができる。

(実施例)

以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお添加量を示す「部」は

- 7 -

ド10部とトリフェニルグアニジン10部を5%ポリビニルアルコール水溶液100部に加えてサンドミルで約24時間分散し、平均粒径3μmのカップリング成分とトリフェニルグアニジンの分散物を得た。

更にα-(2-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド20部を4%ポリビニルアルコール水溶液100部、水100部を加えてペイントシェーカーで2時間分散し平均粒径3μmの分散液を得た。

以上のようにして得られたジアゾ化合物のカプセル液50部にカップリング成分と、トリフェニルグアニジンの分散物24部、α-(2-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミドの分散物28部を加えて塗布液とした。この塗布液を平滑な上質紙(50g/m²)にコーティングバーを用いて乾燥重量10g/m²になるように塗布し25℃30分間乾燥し、感熱材料を得た。

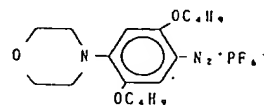
「重量部」を表わす。

(発明の実施例)

実施例1

下記ジアゾ化合物3.45部及びキシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの(3:1)付加物18部をリン酸トリクレジル24部と酢酸エチル5部の混合溶媒に添加し、溶解した。このジアゾ化合物の溶液を、ポリビニルアルコール5.2部が水58部に溶解されている水溶液に混合し、20℃で乳化分散し、平均粒径2.5μmの乳化液を得た。得られた乳化液に水100部を加え、攪はんしながら60℃に加温し、2時間後にジアゾ化合物を芯物質に含有したカプセル液を得た。

(ジアゾ化合物)



次に、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリ

- 8 -

実施例2、3

実施例1のα-(2-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミドの代わりに、α-(3-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド、(α-(3-メチルフェノキシ)-アセトアミド18部とα-(3-メチルフェノキシ)-N-アミノカルボニルメチルアセトアミド2部の混合物)を用いた場合は実施例1と同様にして感熱材料を得た。

(試験方法)

得られた感熱記録材料にGIIIモードサーマルプリンター(ハイファックス700;日立製作所製)を用いて熱記録し、次にリコースーパードライ100(リコー製)を用いて全面露光して、定着した。得られた記録画像をマクベス反射濃度計によりブルー濃度を測定した。又、同じく地肌部の黄色濃度を測定した。

一方、定着部分に対し再度熱記録を行ったところ、いずれも画像記録されず定着されていることが確認された。

次に、熱記録後の長期保存による発色部分の光学濃度の低下を調べるために、感熱記録材料の記録画像を、60℃の条件で暗所に16時間保存し、強制劣化テストを行なった後の記録画像の濃度の低下の割合を評価した。

それらの結果、実施例1～3のものはいずれも画像濃度>1.2、地肌部黄色濃度<0.10、強制劣化テスト後の記録画像濃度の低下<5%を示し優れた特性を示した。

この結果から本発明の化合物の効果が、画像濃度の向上に著るしく、生保存性にすぐれかつ記録画像の保存性に有効であることがわかる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社